

液流电池用膜内离子传递过程研究进展

黄雯欣^{1,3}, 黄宇琴^{1,3}, 鲁文静^{1,2}, 袁治章^{1,2*}, 李先锋¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所 储能技术研究部, 大连 116023;

2. 长时规模储能重点实验室(中国科学院), 大连 116023; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 离子传导膜是决定液流电池储能性能与成本的核心组件。本文系统梳理了液流电池用膜内离子传递过程的研究进展, 围绕膜内离子传递机理这一主线, 首先分析了各类聚合物膜与无机膜的离子传导机理、性能优势与面临的挑战; 重点阐述了通过分子设计、孔道结构调控, 结合多尺度表征技术与理论模拟方法, 研究微相分离通道与微孔通道(包括纳米通道与亚纳米通道)内离子传递机理的最新进展。最后对兼具高离子选择性、高传导率与高稳定性的下一代膜材料的研究开发进行了展望。

关键词: 液流电池; 膜; 离子传输通道; 离子传递过程

中图分类号: TQ021.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)02-0191-18

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.020

在全球能源结构向绿色、低碳转型的背景下, 风能、太阳能等清洁能源的开发和规模化利用已成为应对气候变化、实现“双碳”目标及保障国家能源安全的核心战略。然而, 清洁能源发电具有波动性及时空分布不均的特点, 其大规模并网会给电力系统的稳定运行带来严峻挑战。因此, 亟需发展高效、规模化、长时且可靠的储能技术, 以解决清洁能源发电与用电负荷之间的时空错配问题, 提升电网对可再生能源的消纳能力。

在多元化的储能技术中, 液流电池储能技术具有安全可靠、使用寿命长、设计和安置灵活、功率和容量可独立设计、储能规模大、环境友好等突出优势, 是大规模长时储能领域的首选技术^[1]。作为液流电池的核心部件, 离子传导膜起着阻隔正负极活性物质互串、传递载流子形成电池回路的作用, 要求

其具有高离子选择性、高离子传导率、低成本、高稳定性等特点^[2]。目前, 液流电池应用最广泛的全氟磺酸膜高度依赖进口、生产难度高、价格昂贵、含氟副产物污染环境; 传统非氟聚合物离子膜存在稳定性不足的问题; 多孔离子传导膜摆脱了对离子交换基团的依赖, 解决了传统离子交换膜的部分局限性, 为液流电池用实用化离子传导膜的研发提供了一条新的思路^[3]。但目前多孔离子传导膜仍存在选择性和传导率相互制约的“Trade-off”难题, 阻碍了液流电池性能的进一步提升。

针对液流电池用膜材料存在的上述关键科学与技术问题, 当前研究已从早期“宏观经验关联”发展到“介观结构关联”再到微观层面的“分子尺度机制解析”(图1)。早期研究主要通过宏观实验研究膜的整体性能, 随着表征技术和研究方法的进步, 研究

收稿日期: 2025-12-06; 修改稿收到日期: 2026-03-09

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB4000300); 国家自然科学基金(22322812, 22525081); 大连市科技人才创新支持政策实施计划项目(2024RJ008); 长时规模储能重点实验室自主部署重点项目(2025ZD-01)

第一作者简介: 黄雯欣(2002-), 女, 江西上饶人, 硕士研究生, 主要从事液流电池膜材料研究。* 通讯作者, E-mail: yuanzhizhang@dicp.ac.cn

引用本文: 黄雯欣, 黄宇琴, 鲁文静, 等. 液流电池用膜内离子传递过程研究进展[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(2): 191-208.

Citation: Huang W X, Huang Y Q, Lu W J, *et al.* Ion transport behaviors in ion-conducting membranes for flow batteries [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 191-208.

人员能够更深入地探索膜的介观结构(如孔隙率、孔径分布、微相分离结构等)对离子传导过程的影响,并通过调控这些结构来优化膜的性能;如今,可以借助一系列先进表征技术,如飞行时间二次离子质谱

(TOF-SIMS)从多尺度、多维层面解析膜材料微观结构与其宏观性能之间的构效关系,再结合多尺度理论计算方法,从原子到宏观尺度模拟载流子的膜内传导机理,推进了下一代高性能膜材料的研发进程。

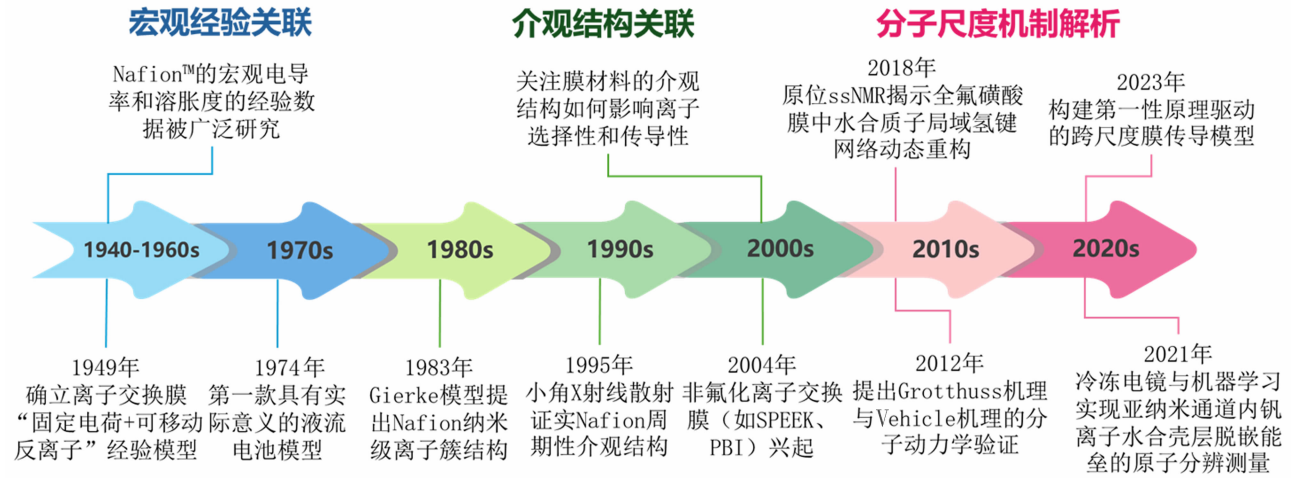


图 1 液流电池用膜研究从经验研究到分子尺度解析的发展时间图

Fig. 1 Timeline of membrane research for flow batteries; from empirical studies to molecular-scale resolution

液流电池膜材料的研究核心在于厘清并调控载流子的选择性传导过程,需深入研究膜微观结构(如通道尺寸、功能基团分布等)与离子传导过程(如迁移系数、扩散能垒)的构效关系,其也是开发兼具高性能、低成本的新一代膜材料的理论基础。因此,本综述将聚焦液流电池膜材料,系统阐述膜内离子传导的多尺度机理与调控策略,立足膜材料设计与结构工程,展望该领域的重点研究方向,为高性能液流电池膜材料的研发与应用提供思路。

1 液流电池用分离膜研究现状

膜材料的性能与成本直接决定了液流电池的性能与成本,其近二十余年的发展是一个不断在高离子选择性、高离子传导性、高稳定性和低成本之间寻求平衡的过程。全氟磺酸离子交换膜是液流电池使用最广泛的商业化膜材料,也是其他膜材料的参考基准,具有优异的稳定性。但其在酸性环境中,质子传导率高、活性物质选择性低;在碱性环境中,离子传导率低、活性物质选择性高。此外还存在价格昂贵、制备过程中产生含氟副产物、依赖进口等不足,难以满足大规模储能尤其是大规模长时储能的要求^[4]。

部分氟化膜,如聚偏氟乙烯,因其较低的成本具有一定的应用前景,但其强疏水性导致膜电阻较高,

限制了离子传导率,常采用接枝亲水基团或与亲水聚合物共混等改性方法改进;然而,此类方法常伴随化学稳定性与机械强度的下降^[5],且改性后膜在电池中的综合性能仍有待提升。非氟离子交换膜具有成本低、离子传导率高、选择性高等优势,但面临本征稳定性不足,在强氧化或强碱环境下,高分子链段及功能基团易发生降解,导致膜使用寿命显著缩短的问题^[6]。

为克服传统离子交换膜的不足,早期通过相转化等方法制备的多孔离子传导膜验证了“孔径筛分”机理的可行性^[7]。在此概念的基础上,发展出了自聚微孔聚合物膜,其刚性扭曲的结构可形成尺寸均一的微孔(< 2 nm),通过精准调控通道尺寸和通道内官能团,可同时实现高选择性与高离子传导率^[8]。具有规整孔道结构的多维纳米材料[如金属有机框架(MOF)、共价有机框架(COF)、共价有机聚合物(COP)]凭借其高度有序、孔径单一的结构也逐渐成为液流电池膜材料的研究热点,能够为离子传导提供原子级精度的理想通道,有望克服自聚微孔聚合物膜因无定形孔道产生的尺寸分布宽、选择性受限等问题^[9]。

2 关键科学问题与研究方法

目前,要突破液流电池用分离膜的瓶颈,拓展其

在不同 pH 体系液流电池中的应用,关键是要揭示复杂环境下载流子在膜内的传质规律。在此基础上,需要研究不同物理化学结构的膜材料构建及调变方法,以实现膜性能的提升。由于液流电池用分离膜内离子传导机理主要由膜材料的微观结构决定,离子在不同结构、不同尺寸的孔道内的传导方式不尽相同,因此根据主体材料性质,液流电池用分离膜可分为聚合物膜和无机膜两大类,下文将对这两类膜的微观结构特征、离子传导机理与存在的问题展开分析。

2.1 聚合物膜

聚合物材料种类繁多,通过不同的分子设计与成膜方法,既可制备致密的离子交换膜(IEM),也可制备非致密的多孔离子传导膜(PCM)。IEM 通常由疏水的聚合物主链与亲水的离子交换基团(如磺酸基、季铵基)构成,二者热力学不相容,成膜过程中自发发生微相分离,形成纳米尺度亲、疏水交错排列的结构。当膜浸润在电解液中,亲水相吸收水分形成贯穿膜的连续网络,质子等载流子通过连续亲水网络实现传导。IEM对离子的选择性源于其携带

的离子交换基团所固有的电荷,阳离子交换膜(CEM)携带负电荷基团(如 $-\text{SO}_3^-$),根据 Donnan 电荷排斥效应,选择性传导阳离子如 H^+ 、 Na^+ 等;阴离子交换膜(AEM)携带正电荷基团(如 $-\text{NR}_3^+$),选择性传导阴离子如 OH^- 、 Cl^- 等。全氟磺酸系列 Nafion 膜[图 2(a)]是目前被广泛应用的 IEM,其微观离子传导模型已得到了深入广泛的研究。2008 年 Schmidt-Rohr 等^[10]通过引入新算法定量模拟了 Nafion 的小角度散射数据,提出了平行圆柱形水通道模型,该模型认为水通道是由亲水基团包围形成的直径约 4 nm 的圆柱形倒胶束,中心为吸附的水分子,各相邻通道互相平行,随机分布在疏水聚合物基质中[图 2(b)]。

微观层面离子通过 IEM 水通道的机制主要分为车载(Vehicle)机理、表面跳跃(Surface site hopping)机理及 Grotthuss 机理三种。实际 IEM 中的离子传导通常是多种机理共同作用的结果:对于普通离子,主要为 Vehicle 机理与表面跳跃机理;而对于质子和 OH^- ,则在此基础上叠加了高效的 Grotthuss 机理传导,从而表现出异常高的迁移率^[12]。

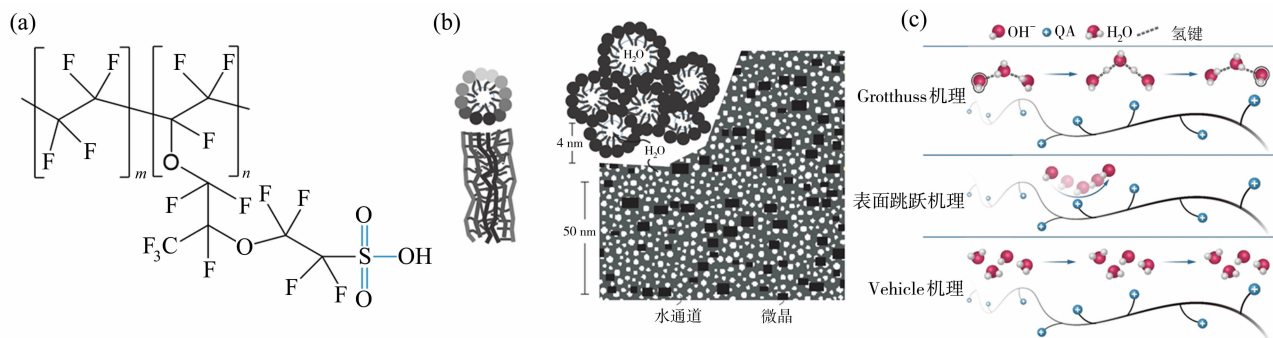


图 2 Nafion 的结构式(a);平行圆柱形水通道模型^[10](b);离子交换膜的三种离子传递机理^[11](c)

Fig. 2 Structural formula of Nafion (a); parallel cylindrical water channel model^[10](b); ion transport mechanisms in ion exchange membranes^[11](c)

传统 IEM 依靠亲水区的水通道选择性传导离子,疏水区则缺乏能传导离子的结构,因此 IEM 的离子传导能力与亲水区的离子交换基团的密度(离子交换容量,IEC)呈正相关:适当提高 IEC 能增加反离子的通量,并增强对同离子的 Donnan 排斥作用,从而在提高离子电导率的同时提高选择性;然而,当 IEC 过高时,过量的亲水基团会吸收大量水分使得聚合物网络过度溶胀,易形成性质接近自由电解液的过大水通道,从而使选择性失效。故传统离子交换膜的发展面临着无法避免的离子传导率和

离子选择性相互制约的“trade-off”效应。另外,IEM 中离子交换基团的引入已被证实会导致膜稳定性下降^[13]。

多孔离子传导膜(PCM)是由李先锋研究员团队于 2011 年首次引入液流电池领域的一类分离膜^[7],通过非溶剂诱导相分离(NIPS)、蒸汽诱导相分离(VIPS)、热诱导相分离(TIPS)、模板法、反应诱导相分离(RIPS)和络合诱导相分离(CIPS)等方法制备^[14]。自 2011 年第一篇相关论文发表以来,基于聚苯并咪唑(PBI)、聚酰亚胺(PI)、聚丙烯腈

(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚醚砜(PES)等材料的多孔膜已陆续应用于液流电池。与 IEM 的离子传递机理不同,PCM 通过调控成膜过程中膜孔径大小和孔结构,以孔径筛分机理对活性物质和载流子实现选择性分离。用相转化法等方法制备的 PCM,孔径一般为几纳米至几十纳米,大于大多数水合离子的尺寸,其对离子的选择性传导是由空间位阻、溶液浓度和通道表面电荷的共同作用实现的^[15]。液流电池用 PCM 发展迅速,但其规模化应用仍面临挑战——难以连续制备宽幅且性能均一的 PCM。此外,聚合物 PCM 孔结构的无序性与高曲折度增加了离子传递过程的研究难度。

自具微孔聚合物膜(PIM)是利用刚性扭曲主链形成的固有微孔($< 2 \text{ nm}$)作为离子通道的一类聚合物膜,通常具有更高的自由体积,有望解决 IEM 离子传导率与选择性相互制约的“trade-off”难题^[16]。于液流电池分离膜而言,“提高自由体积”是提升离子电导率的重要途径。然而,若自由体积区域缺乏刚性,或未能与电解液形成有效相互作用,呈现为孤立状态,此时提高自由体积仍难以提升离子传导率。没有修饰基团的原始 PIM(如 PIM-1)通常具有较高选择性,但强疏水性导致载流子难以通过,离子传导率较低。为了提高 PIM 的离子传导率,需对其进行亲水化改性,如引入偕胺肟基、磺酸基、羧酸基等亲水性基团,制备基于 PIM 的 IEM。目前 PIM 膜的发展与应用面临着亲水化改性 PIM 膜的制备过程繁琐、条件苛刻的挑战^[17],仅限于实验室规模合成;膜内离子传递过程中膜、离子与水分子的相互作用至关重要但难以精确描述,亟需先进的表征方法进行深入探究。

离子溶剂化膜(ISM)是一类新型致密无孔聚合物分离膜,通过吸收电解质溶胀后,利用充盈在聚合物主链中的自由电解质来传导离子,目前主要应用于碱性水电解制氢领域,未来有望引入碱性液流电池体系。常用的 ISM 聚合物基质为聚苯并咪唑、聚异丁酸等^[18]。Kraglund 等^[19]发现 ISM 内的离子传导主要通过被吸收的 KOH 电解质完成,并且 OH^- 的传导主要遵循 Grotthuss 机理。有研究表明 ISM 在较高的碱浓度条件下会出现严重降解情况,如何构建具有优异耐碱稳定性的聚合物骨架是 ISM 目前亟待突破的核心瓶颈。

无论是 IEM、PCM、PIM 还是 ISM,各类聚合物膜作为液流电池用分离膜均有各自的优势和瓶颈,

共同研究目标是如何设计制备高性能、低成本的膜材料,以提高电池整体性能。目前为止,较为明确且深入的离子传递机理的研究通常基于简单模型和规整结构材料,而液流电池常用的聚合物膜中的离子传递由于聚合物微观结构复杂且尚不明确,目前仍缺乏较为深入的解释与明确的证据,限制了聚合物膜的进一步发展。

2.2 无机膜

与聚合物膜相比,无机膜[如氧化石墨烯(GO)、层状双氢氧化物(LDH)、沸石等^[20]]在液流电池强酸或强碱环境中具有优异的稳定性。此外,相较于聚合物膜中离子传导通道的结构复杂性和化学不均匀性,无机膜有序规整的孔道结构为厘清离子传导机理提供了理想的模型体系。液流电池常见的水合离子尺寸范围通常在几埃(\AA , $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)到十几埃之间,不同无机膜材料的孔径通常在 $\text{\AA} \sim \text{nm}$ 范围。根据无机膜内离子通道等效直径与水合离子尺寸的相对关系,可划分为纳米通道($1 \sim 20 \text{ nm}$)和亚纳米通道($\leq 1 \text{ nm}$),二者表现出截然不同的离子传导特性与选择性规律^[21]。

纳米通道尺寸通常大于水合离子直径,离子在通道内能保持完整水合结构,其在通道内的传导由扩散机理主导,通道内壁固定电荷产生的 Donnan 排斥效应阻止同电荷活性物质离子的跨膜渗透,从而选择性传导离子,离子通量可由 Nernst-Planck 方程计算^[22]。带电荷的纳米通道表面在溶液中首先会形成双电层,离子传导过程主要受通道内壁双电层厚度与孔径相对大小的影响。双电层的作用距离可以用德拜长度公式进行计算^[23]。当膜孔径远大于德拜长度时,离子主要以自由扩散为主导过程,传导速率较快;当膜孔径与德拜长度接近时,双电层发生重叠,有助于强化同电荷离子的传导^[22]。整体而言,纳米通道的离子电导率与孔隙率和孔道连通性呈正相关,与孔道曲折度呈负相关,通常具有高离子传导率,其选择性依赖表面电荷调控实现。

亚纳米通道有效直径通常在 $0.3 \sim 1.0 \text{ nm}$ 之间,通道尺寸与水合质子、一价碱金属离子的直径接近甚至更小^[24],在空间限域效应下,亚纳米通道中的离子传递涉及多种复杂过程。对于孔径在不同水合离子尺寸之间的无机膜,孔径筛分效应为主导,水合尺寸小于通道的离子,其离子传导率通常比水合尺寸大于通道的离子高几个数量级^[25]。而孔径小于水合离子尺寸的无机膜材料的离子传导更为复

杂,目前学者们将此类离子传导分为离子在进入孔道的脱水过程和孔道内部经历受限的扩散/迁移过程^[26]。脱水后的离子进入通道后的传递过程可分为界面配位点跳跃、连续低能垒滑移两种机理^[27]。通过调控通道的孔径、内壁化学性质以及表面电荷,可以优化界面相互作用能,从而降低目标离子的总迁移能垒,同时增加活性物质离子的迁移能垒,实现高选择性与高传导率^[28]。

目前无机膜在液流电池中的应用及离子在膜内传导过程的研究相对有限,主要由于无机膜脆性强且难以规模化制备,在当前技术条件下,无法直接作为分离膜在液流电池中与成熟的聚合物膜相竞争。此外还缺乏多尺度原位表征技术以解析无机膜内物质传导过程及机理,不利于建立从微观分离到宏观传质的多尺度模型。

无论是聚合物膜还是无机膜,其研究难点均聚焦于:如何借助先进的表征方法与理论计算,解析膜内离子通道结构、离子传递的内在规律,进而构建精准的离子传输模型,以此指导高离子传导性、高离子选择性通道的设计与构建。为了从多尺度解析膜材料微观结构与其宏观性能之间的关系,许多先进表征技术应运而生,如飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)可提供离子跨膜传递的脱水过程,脉冲梯度场核磁共振(PFG-NMR)能够测量膜内离子的自扩散系数,从而提供离子迁移率的微观信息等。此外,分子动力学模拟(MD)、第一性原理计算(DFT)和有限元分析(FEA)等理论计算方法也被用于从原子到宏观尺度模拟载流子在膜内的传递机理,为厘清膜内离子传递过程提供了有力支撑。

3 相关研究进展

在不同液流电池体系中通常使用不同类型的分离膜,根据通道性质差异,可分为微相分离通道膜和微孔通道膜。微相分离通道主要存在于 IEM 中,由于传导的离子种类不同,阴离子交换膜(AEM)与阳离子交换膜(CEM)中微相分离通道的离子传递机理也存在一定差异。以 Nafion 膜为代表的经典 CEM,其内部的离子传递方式目前已得到较为充分的研究。微孔通道主要存在于以“孔径筛分”机理选择性传导离子的 PCM、PIM 和无机膜中,按照孔径大小可将其分为纳米通道和亚纳米通道,二者的离子传递机理也大相径庭,离子在纳米通道内的传导机理已形成较为明确的理论认识,而亚纳米通道中

的离子传导机理在分子层面的阐明仍处于持续探索阶段。此外,微相分离通道与微孔通道并非“非此即彼”的对立结构,通过精确的结构设计,可实现二者在同一分离膜中共存^[29]。

为实现分离膜微观结构的精准设计与性能调控,深入研究复杂环境下膜通道内的离子传导行为亦至关重要,下文将选取若干典型研究进行介绍。

3.1 微相分离通道内离子传递过程研究进展

单一组分的聚合物难以自发形成相分离,通常需要在聚合物体系中引入亲水性组分,主要途径包括:1) 在聚合物分子中直接引入亲水性功能基团,如磺酸基、羧基、季铵盐基等;2) 设计具有亲、疏水性的嵌段共聚物,亲水链段与疏水链段通过共价键连接,在成膜过程中能自发、有序地组装形成微相分离结构,Nafion 膜[图 2(a)]便属于此类;3) 物理共混,如将疏水性聚合物与亲水性聚合物进行共混或掺杂。由于物理共混方法得到的膜属于复合膜,结构复杂且微相分离通道易发生相流失,不利于研究离子传递机理,目前针对微相分离通道的离子传递机理研究主要集中于前两种方式制备的膜。

传统研究主要对 IEM 进行定性的形貌表征,分析亲、疏水区域的尺寸以及亲水区域之间的连通性,进而在一定程度上将其微观结构与膜内离子传递过程进行关联。IEM 内的离子传导通常是多种机理协同作用的结果,而定量解析各机理对总传导过程的贡献度,既是当前研究的关键挑战,也是深刻揭示其传导本质的核心。Grotthuss 机理在离子传递中的贡献通常通过测试活化能来判断:当离子传递活化能低于 0.14 eV 时,通常可认为膜内 Grotthuss 机理起主导作用^[30]。Sorte 等^[31]利用 PFG-NMR 获得了磺化膜内的水扩散系数,利用 Nernst-Einstein 关系计算出等效质子扩散系数,并将二者进行对比发现:仅存在 Vehicle 机理时,水扩散系数与质子扩散系数相等;若存在 Grotthuss 机理,质子扩散系数会大于水扩散系数,认为超出部分即 Grotthuss 机理的作用结果。

3.1.1 阳离子交换膜

全氟磺酸型离子交换膜的代表性材料包括 Nafion、Flemion、Aciplex-S 以及 Dow 膜等,其中 Nafion 系列膜的微结构得到了深入的研究^[32]。质子在 Nafion 膜中的传导主要为 Vehicle 机理和 Grotthuss 机理协同传导,其质子电导率由溶胀后膜内的水合团簇网络中表观质子迁移率决定^[33]。

Nafion 膜离子传导通道在碱性溶液中易被压缩,导致膜材料吸液率和溶胀率降低^[34],随着碱浓度的升高,膜的离子传导率会逐渐降低^[4]。

与全氟磺酸膜相比,芳香族聚合物制备简单、结构稳定、成本低且机械强度高,是非氟磺酸离子交换膜的研究热点,包括磺化聚酰亚胺(SPI)、磺化聚砜(SPSf)、磺化聚苯并咪唑(SPBI)和磺化聚醚醚酮(SPEEK)等^[35]。

磺化聚醚醚酮(SPEEK)作为典型磺化芳香族聚合物膜材料,在燃料电池与全钒液流电池领域获得了广泛应用。2001 年 Kreuer 等^[36]分析了 SPEEK 膜的小角 X 射线散射数据,发现 SPEEK 由于苯环结构疏水性弱且刚性强,相分离结构不如 Nafion 显著,膜内亲水性离子通道多为不规则且不连续状态,传导通道直径较小,具有更好选择性,而

增加磺酸基团含量(即磺化度)可增强通道连续性。SPEEK 膜内离子簇的大小随着磺化度的升高而增大,离子簇尺寸增大和吸水率升高可促进 VO²⁺ 的渗透。由于质子传导率和 VO²⁺ 渗透率均随磺化度升高而提高,离子选择性在特定磺化度下会出现最大值^[37]。得益于其刚性骨架结构与固有电荷特性带来的优异耐碱稳定性[图 3(a)],该类膜材料已逐步应用于碱性液流电池体系。Li 等^[4]批量制备了大面积 SPEEK 膜并将其应用在碱性液流电池体系中,发现 SPEEK 膜在高碱性浓度下优先传导 OH⁻ 离子,孔道内氢键网络利于快速传导载流子[图 3(b)],并且经 KOH 溶液处理后的 SPEEK 孔道内原子水平运动具有“氢快氧慢”的特征,为高性能磺化芳香族聚合物膜材料的分子设计提供了理论指导。

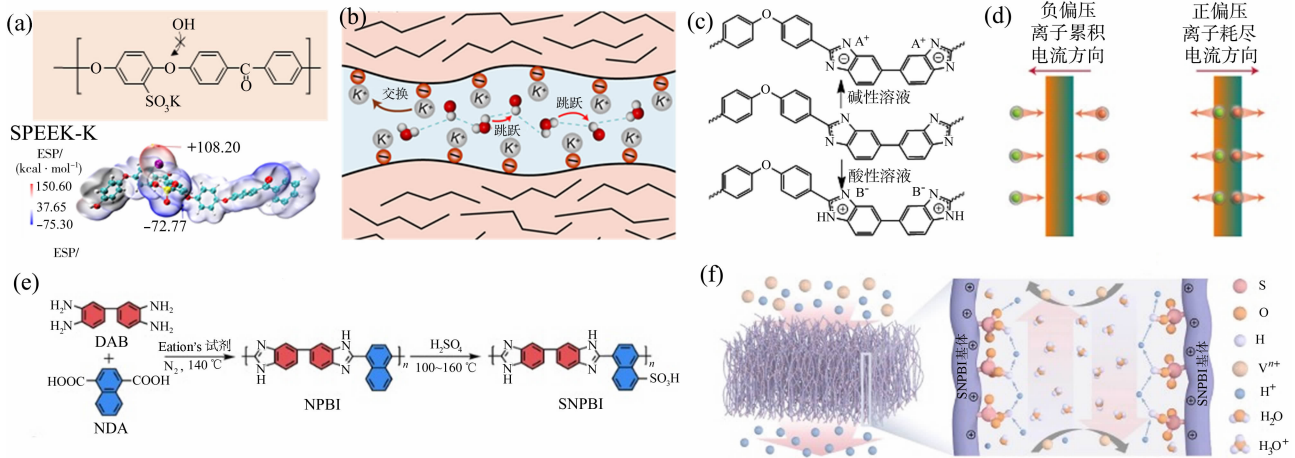


图 3 SPEEK 的化学结构及静电势分布图(a);碱性介质中 SPEEK 膜内离子传递机理示意图^[4](b);PBI 在酸性和碱性条件下的质子化和去质子化过程^[38](c);PBI 膜中离子整流机理示意图^[38](d);NPBI 与 SNPBI 的合成示意图^[39](e);SNPBI 膜中质子传导机理及钒离子阻隔机理示意图^[39](f)

Fig. 3 Chemical structure and ESP distribution of SPEEK (a); ion transport mechanism in SPEEK membrane under alkaline conditions^[4](b); protonation/deprotonation of PBI under acidic/alkaline conditions^[38](c); ion rectification mechanism in PBI membrane^[38](d); synthesis routes of NPBI and SNPBI^[39](e); proton conduction and vanadium ion blocking mechanisms in SNPBI membrane^[39](f)

聚苯并咪唑(PBI)是一种高性能聚合物,具有优异的热稳定性和化学稳定性。纯态 PBI 为非导电聚合物,经酸、碱掺杂处理后能表现出优异的性能,在酸、碱性液流电池体系均具有应用潜力。2022 年,Li 等^[38]揭示了 PBI 膜的两性离子传递机理、强 Donnan 排斥效应以及离子整流机理[图 3(c)、3(d)]。研究发现,PBI 会在酸性条件下质子化,在碱性条件下去质子化[图 3(c)],Donnan 排斥效应增强,抑制 H⁺ 和 OH⁻ 的渗透,故 PBI 膜在 HCl 溶

液中主要传导 Cl⁻,在 KOH 溶液中主要传导 K⁺。在 PBI 主链中引入额外的离子交换基团是提高 PBI 膜离子电导率的常见方法,Ye 等^[39]用浓硫酸后磺化制备了 SNPBI 膜[图 3(e)],发现磺酸基与咪唑基协同传导机理为磺酸基构建了连续质子通道,质子化咪唑基形成静电屏障,实现了高选择性的快速质子传导[图 3(f)]。

3.1.2 阴离子交换膜

液流电池用阴离子交换膜通常选用各类铵盐基

阳离子(如季铵基、哌啶鎓、咪唑鎓、胍基)作为离子交换基团,其在液流电池领域的应用存在稳定性不足的问题^[40],目前关于液流电池 AEM 的研究主要集中在 AEM 的降解机理及如何提高其稳定性上,对离子传递机理的研究较少。pH 中性水系有机液流电池(AORFBs)工作条件温和,可有效避免强酸强碱环境下的副反应与材料降解问题,为 AEM 的引入提供了适宜的工作环境。如季铵化聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)(QPPO)膜和带有哌啶鎓基的含氟

聚芳醚聚合物(QPFPAE)膜[图 4(a)、4(b)]先后用于 AORFBs 中^[41],QPFPAE 的疏水性含氟主链与亲水性哌啶鎓基之间形成明显微相分离通道,实现了 Cl⁻ 的高效选择性传导[图 4(d)]。Chen 等^[42]引入刚性平面 9,10-二苯基蒽(DPHA)单元,制备了 QTPDA 膜[图 4(c)],其聚合物主链间具有强烈 $\pi-\pi$ 相互作用,实现了更规整狭窄的亲水通道,有效抑制了膜溶胀,并利用空间位阻效应阻止活性物质渗透,提高了选择性[图 4(e)]。

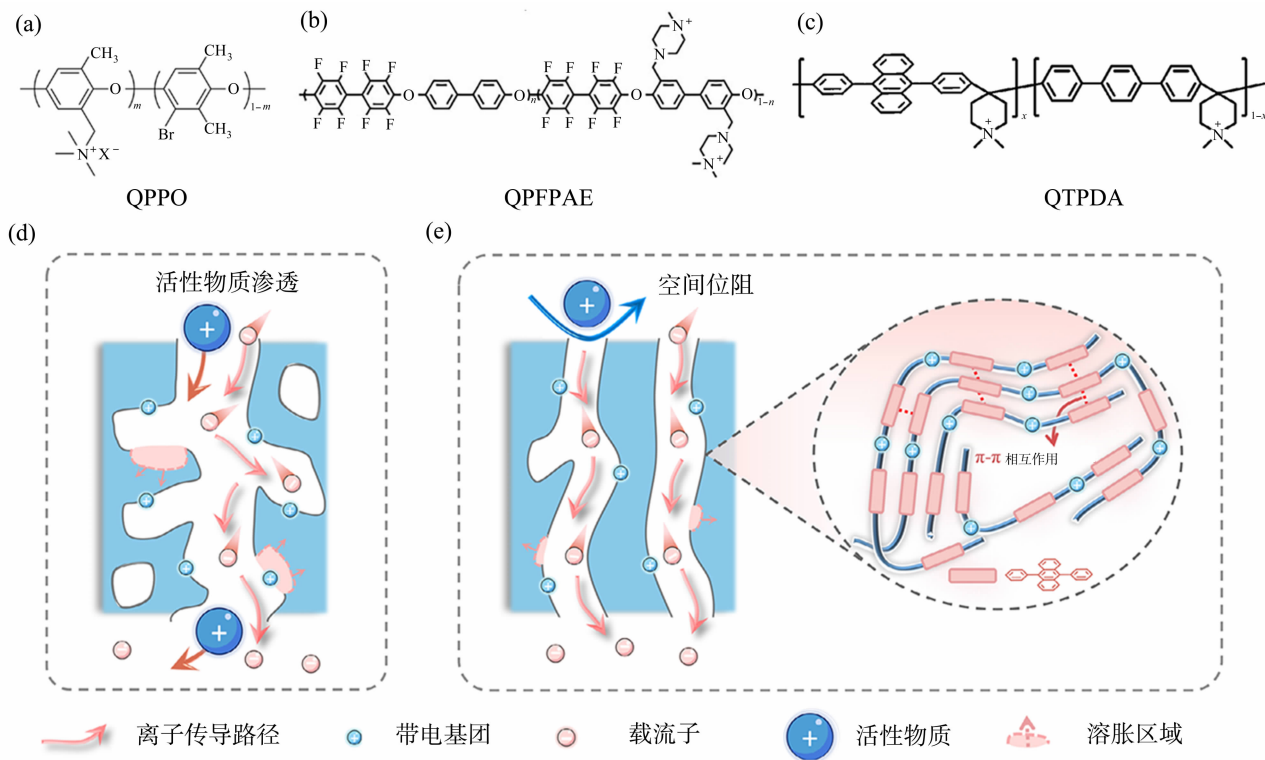


图 4 QPPO(a)、QPFPAE(b)、QTPDA(c)的结构式;微相分离 AEM 离子传递机理示意图^[41](d); QTPDA 膜离子传递机理示意图^[42](e)

Fig. 4 Structural formulas of QPPO (a), QPFPAE (b), and QTPDA (c); schematic illustration of the ion transport mechanism in microphase-separated AEMs^[41](d); schematic illustration of the ion transport mechanism in the QTPDA membrane^[42](e)

3.1.3 两性离子交换膜

两性离子交换膜(AIEM)兼具阴离子和阳离子交换功能,兼具 CEM 和 AEM 的优点,受到广泛关注,尤其适合用于全钒液流电池体系。目前大部分的两性 IEM 主要依赖季铵盐和磺酸基团作为离子官能团,如 PTAP-BSA^[43]和 ZW-3-Apy 膜^[44][图 5(a)],带正电的季铵盐基团会阻碍质子传导,正负电荷基团之间的强静电相互作用通常会在膜制备过程中引发聚合物聚集或沉淀,形成结构缺陷^[43]。面对这些挑战,新型两性离子膜的结构设计及其离子

传递机理得到了广泛研究。Yang 等^[45]制备了主链含哌啶鎓阳离子、侧链含磺酸基的聚三联苯哌啶(PTP)基两性 IEM,发现主链中的哌啶鎓阳离子可以吸收更多的阴离子(如 HSO₄⁻ 和 SO₄²⁻),从而降低面电阻,接枝的侧链磺酸基团作为离子交换基团,形成更多的离子传导通道,提高离子电导率[图 5(b)]。Ban 等^[46]制备了具有磺酸基和吡啶鎓基的无醚两性离子交换膜 SPTIP/PFNP-x[图 5(c)],其交联膜形成了更窄的微相分离通道,连通性良好的亲水相以及磺酸-吡啶之间形成的氢键网络促进了质子

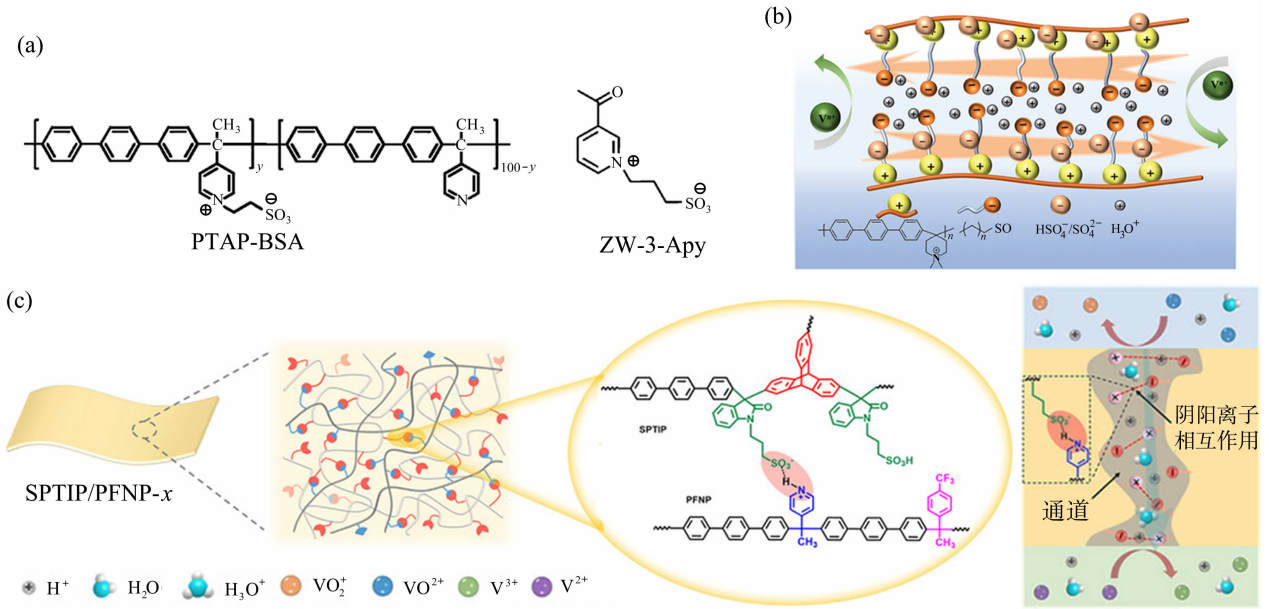


图 5 PTAP-BSA 和 ZW-3-Apy 的结构式(a);PTP 基两性 IEM 膜内离子传递机理示意图^[45](b);SPTIP/PFNP-x 的制备及其膜内离子传递机理示意图^[46](c)

Fig. 5 Structures of PTAP-BSA and ZW-3-Apy (a); ion transport mechanism in PTP-based amphoteric IEM^[45] (b) ; preparation and ion transport mechanism of SPTIP/PFNP-x membrane^[46] (c)

通过 Grotthuss 机理高效传导,同时质子化吡啶鎓基通过 Donnan 电荷排斥效应抑制了钒离子渗透。

3.2 微孔通道离子传递过程研究进展

液流电池用多孔膜的材料体系发展迅速,包括前文提及的 PI、PES、PVDF 等聚合物材料,石墨烯、沸石、层状双氢氧化物(LDH)等无机材料,以及金属有机骨架(MOF)、共价有机骨架(COF)等新兴多孔框架材料。与基于微相分离的离子传导通道不同,多孔膜的微孔通道对离子的选择性传导高度依赖孔径、孔体积与孔道微环境的协同调控,深入研究不同性质微孔通道内的离子传递过程至关重要。活性物质与载流子和膜表面及孔壁上的带电物质之间存在不同的静电相互作用,孔壁和膜表面的不同电荷会极大影响离子传导,Zhao 等^[47]明确了多孔离子传导膜表面及孔壁电荷对离子传递的调控:表面带正电荷的膜通过 Donnan 排斥效应调节离子选择性,表面带负电荷的膜则因静电吸引促进钒离子迁移。

Dai 等^[48]通过实验与从头算分子动力学(AIMD)模拟结合,提出超薄聚酰胺多孔膜[图 6(a)]中质子通过 Grotthuss 机理和 Vehicle 机理协同传导,明确了羧基可桥接水合氢离子形成连续氢键网络进一步提升质子传导率[图 6(b)],孔径筛分效应有效阻隔了钒离子。该工作系统阐释了纳米通

道中高效的质子协同传导机理,然而,对限域效应更明显的亚纳米通道内部的离子传导行为仍缺乏分子层面的理解。Li 等^[49]通过原位交联与双凝固浴相分离方法结合,实现了 PBI 膜中不同埃级孔径与官能团密度亚纳米通道的精准构建[图 6(c)],明确区分了亚纳米通道内离子传导的两大主导机制(离子脱水、离子-孔壁相互作用)的调控规律[图 6(d)]:当孔径(如 5.6 Å)略小于水合离子直径但大于裸离子直径时,尺寸与空间位阻效应诱导离子部分脱水,离子传导受脱水过程控制;当孔径更小(如 3.6 Å)且交联度更高时,限域效应增强,离子与孔壁相互作用(配位、静电作用)成为主导因素。

PIM 膜凭借其由刚性扭曲骨架构筑的高比表面积、尺寸可调的微孔通道,在液流电池领域受到广泛关注。为了解决电中性 PIM 膜由于强疏水性导致的离子传导率低的问题,Song 等^[3]通过合成反应制备了一系列亲水性 PIM 膜材料,如将三碟烯单元引入 PEEK 主链中并磺化制备 sPEEK-Trip 膜[图 7(a)]。MD 模拟结果显示 sPEEK-Trip 具有较高的自由体积,形成相互连通的亚纳米级(2~14 Å)水通道[图 7(b)、7(c)],使 OH⁻ 通过 Grotthuss 机理高效传导,同时膜中的磺酸基通过静电吸引作用促进 K⁺ 等阳离子快速传导,实现碱性条件下阳离

子与 OH⁻ 的协同传递。调控 PIM 膜侧链的亲、疏水性是控制微孔通道局部水环境的一种新策略,可精准调控水合微孔尺寸至亚纳米范围^[51]。基于此思路,设计合成了具有不同亲、疏水性侧链的羧基化 PIM 以精准调控水合程度,从而调控微孔尺寸和孔径分布。提出了动态孔间尺寸(DL_{gate})的概念来描述相邻微孔间的瓶颈或孔道连接处的尺寸,相较于“孔径分布”更能准确地描述决定离子传导速率与选择性的关键结构特征[图 7(d)]。MD 模拟结果表

明羧基和噁二唑基分别通过静电和介电作用促进 K⁺ 的传导[图 7(e)],采用准弹性中子散射光谱(QENS)在 cPIM 膜中识别出局域扩散与长程扩散两类水扩散运动,并测得了纳米尺度下长程水扩散系数,与 PFG-NMR 在微米尺度测得的数据高度吻合,表明水在系列 cPIM 膜内纳米至微米尺度的扩散过程具有一致性;同时,PFG-NMR 结果表明载流子主要通过由水介导的 Vehicle 机理传导,并且载流子传递过程与水扩散运动相耦合。

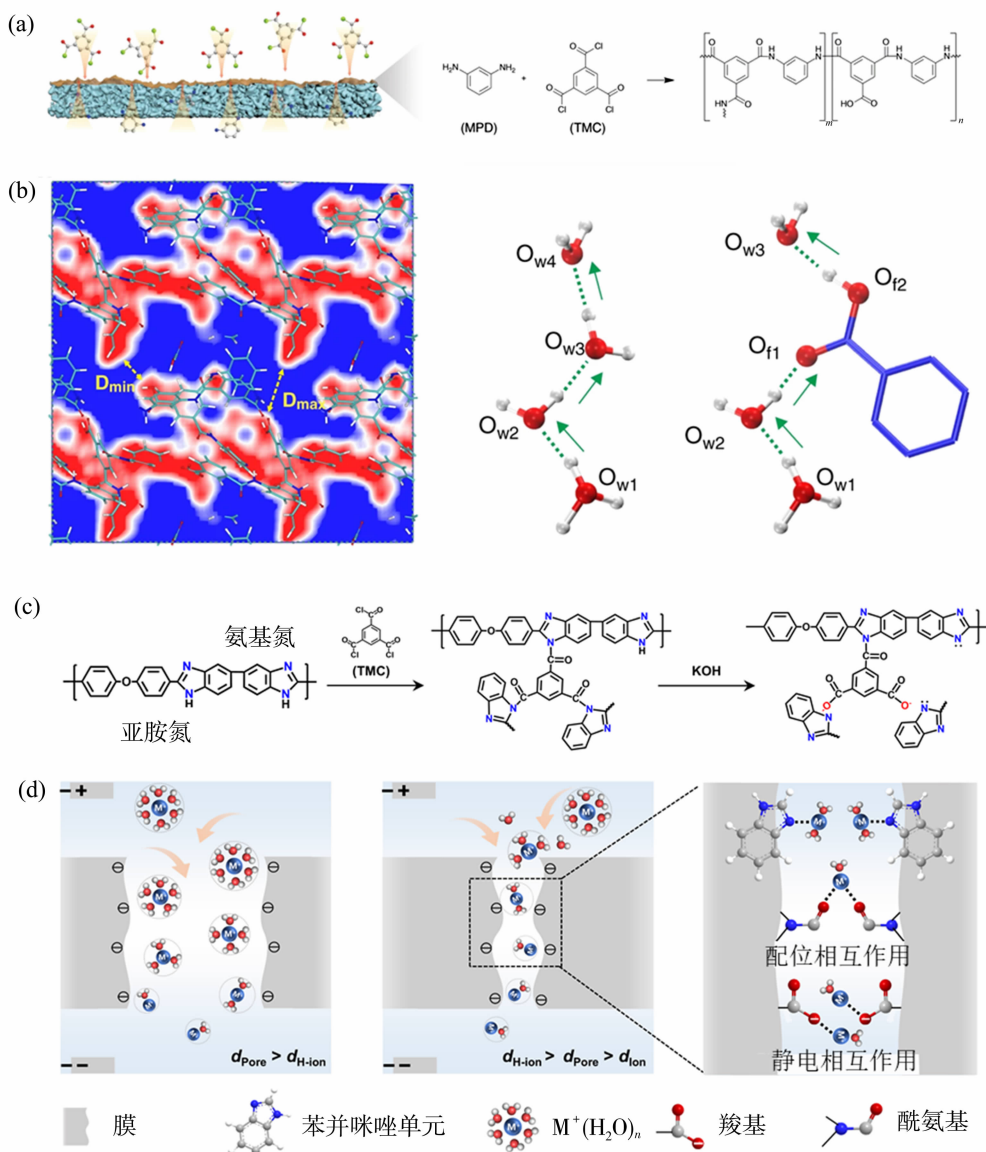


图 6 聚酰胺界面聚合机理示意图(a);聚酰胺膜内质子传递示意图^[48](b);PBI 分子链与均苯三甲酰氯(TMC)之间的交联与水解反应过程^[49](c);不同尺寸带电纳米通道中碱金属离子传递示意图^[50](d)
Fig. 6 Polyamide interfacial polymerization mechanism (a); proton transport in polyamide membrane^[48](b); cross-linking and hydrolysis of PBI with TMC^[49](c); alkali metal ion transport in charged nanochannels of varying sizes^[50](d)

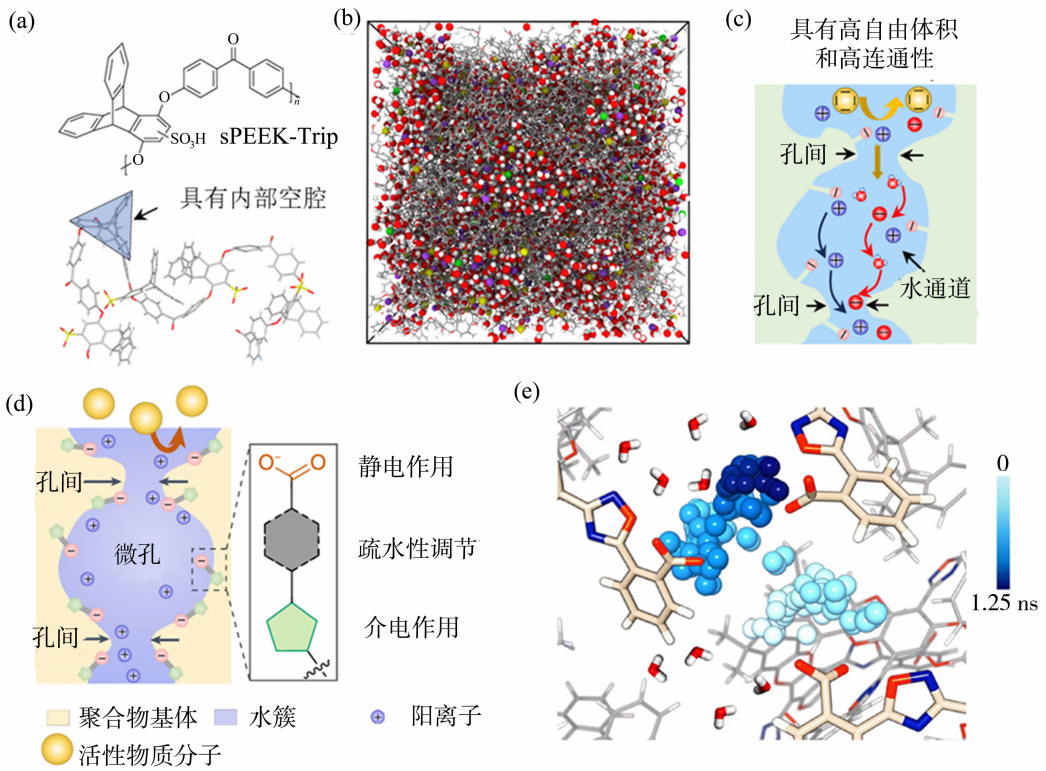


图 7 sPEEK-Trip 的化学结构^[3] (a); 基于 MD 模拟的非晶态 sPEEK-Trip-1.55 示意图^[3] (b);

sPEEK-Trip 膜中沙漏形相互连通的离子通道的示意图^[3] (c); 水合微孔通道示意图(d); 300 K 时 K⁺ 离子在 cPIM-Ph 中 1.25 ns 的传递轨迹^[51] (e)

Fig. 7 Chemical structure of sPEEK-Trip^[3] (a); a simulated amorphous cell of sPEEK-Trip-1.55^[3] (b); hourglass-shaped interconnected ion channels in sPEEK-Trip membrane^[3] (c); hydrated microporous channels (d); trajectory of K⁺ ions in cPIM-Ph from MD simulation at 300 K over 1.25 ns^[51] (e)

离子在亚纳米通道内的传导快慢取决于其总能垒大小,而总能垒则由通道内纳米尺度限域作用和孔-离子相互作用决定^[3]。为构建低能垒的离子传导通道, Yang 等^[27]提出了构建具有多重离子-孔壁相互作用的共价框架 PIM 膜这一思路,制备了一系列孔径与孔道化学特性可调的三嗪框架(CTF)膜, PFG-NMR 测试结果表明膜内 Na⁺ 的扩散系数接近其在自由水中的扩散系数[图 8(a)],认为其在膜中的离子传递是“近无摩擦”的,证实了阳离子与孔壁表面的次级相互作用及空间位阻效应的作用;结合 MD 模拟分析,揭示了 K⁺ 的最低能垒传导路径来源于孔道内的磺酸基团、醚键及三嗪单元与离子之间的静电、介电与空间多重协同作用[图 8(b)],从原子尺度揭示了多重相互作用协同降低传导能垒的微观机理[图 8(c)],指出了在刚性限域条件下,孔道化学环境引发的多重相互作用是实现超快离子传导的关键。

尽管聚合物多孔膜内离子传导过程的研究已取得了一定进展,但其复杂的通道结构仍为厘清内部离子传导规律带来了一定挑战。无机多孔膜规整、刚性的孔道结构则为研究微孔通道的离子传递过程提供了理想平台。由石墨经传统氧化法制备的二维层状氧化石墨烯(GO)是一类典型的无机多孔材料,得益于其基面与片层边缘富含的多种含氧官能团,如羟基、羧基、环氧基及羰基等^[52],已广泛用于掺杂到聚合物膜中以调控液流电池性能。2015 年, Algara-Siller 等^[53]利用 HR-TEM 观测到室温下两层石墨烯间的水分子因疏水限制形成了矩形冰,该形态具有独特的对称性,其水分子的氢键几何结构与常规的四面体构型存在本质差异[图 9(a)]。有研究认为 GO 的二维纳米通道可使水分子有序排列,形成类冰的单层或双层结构[图 9(b)],因限制了水分子的转动而不利于质子的 Grotthuss 传导^[54]。

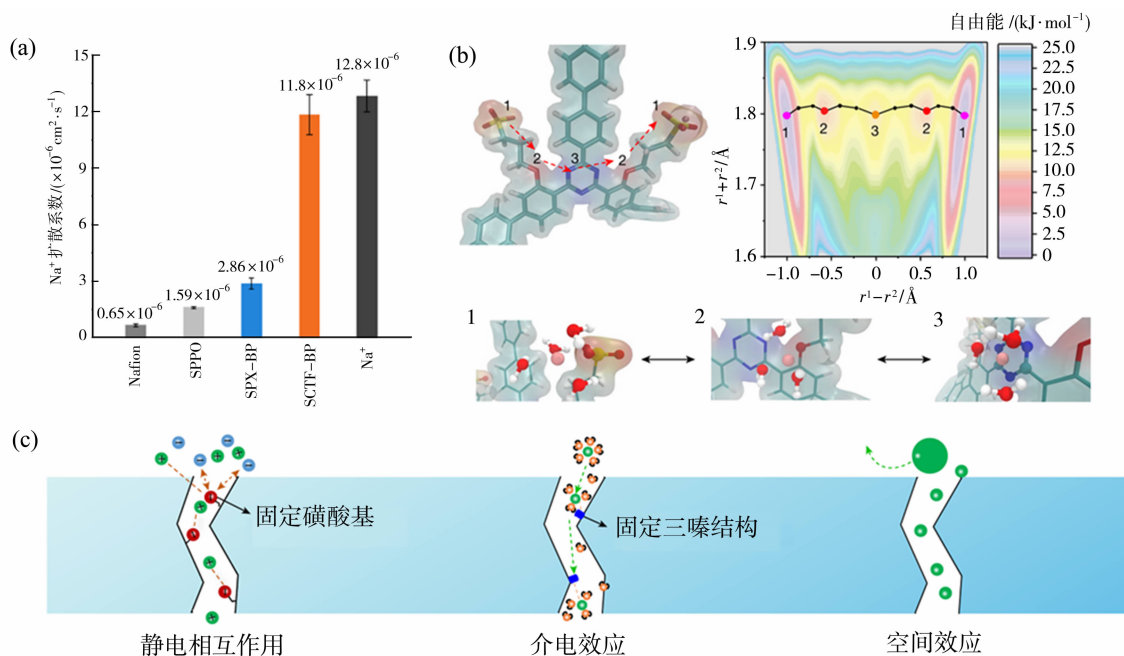


图 8 Na⁺在不同样品中的扩散系数(a);K⁺通过 SCTF-BP 膜的传导路径和自由能(b); CTF 膜所实现的离子传递过程中的静电相互作用、介电效应和空间效应示意图^[27](c)

Fig. 8 Diffusion coefficients of Na⁺ in different samples (a); transport pathway and free energy of K⁺ through SCTF-BP membrane (b); electrostatic, dielectric, and steric effects in ion transport through CTF membrane^[27](c)

LDH 是一种典型的层状阴离子黏土,在催化、生物工程学等方面具有广泛的应用前景。LDH 层间具有丰富的羟基亲水性官能团且层间距可调,丰富的氢键网络能快速传导 OH⁻ 离子,阴离子插层和层板阳离子密度调控是调控 LDH 层间距的两种有效策略。以 Mg-Al-LDHs 为例,采用水热法,通过控制镁铝两种金属元素比例,可以得到层板阳离子密度较低的 LDH-L 和较高的 LDH-H 两种材料^[55],实现对插层限域结构内水合氢键网络结构的调控。层间距较小的 LDH-L 层间形成二维氢键网络,相较于 LDH-H 中形成的三维氢键网络,更有利于 OH⁻ 的传导[图 9(c)];在 LDHs 的层状限域通道中,OH⁻ 的快速传导是通过水合氢键网络中 H 的快速短程迁移实现的,O 原子固定在水合氢键网络中成为 H 迁移的传导位点。

沸石具有周期性排列的笼状骨架和结构明确的微孔通道,其孔径可通过晶体结构调控实现精准匹配,在液流电池方面具有广泛的应用前景。Li 等^[20]选用孔径介于质子(<0.24 nm)和水合钒离子(>0.6 nm)尺寸之间的 ZSM-35[图 9(d)],涂覆于聚醚砜(PES)制备复合膜[图 9(e)],沸石骨架含有的 AlO₄⁻ 位点能结合阳离子(如 Na⁺)以交换质子,强酸位点使得质子可通过 Grotthuss 机理快速传导,

同时沸石多维可调的孔道网络减少了质子传导过程中的曲折度和阻力,在实现高离子选择性的同时能维持较高的离子传导率。在 ZSM-35 上通过原位界面聚合生成聚酰胺作为黏结剂^[56],填补沸石颗粒间的缺陷,能够形成二次阻隔进一步提高离子选择性。经实验验证,沸石纳米片的取向因子(f)直接影响其离子传递效率,高取向状态[图 9(f),h-ZN, $f \approx 0.81$]下,纳米片平行于膜表面分布,形成连续的离子筛分屏障,显著增大离子阻隔率;而低取向或无取向状态下[图 9(g)],纳米片随机分散,无法形成有效传递通道,离子传导率下降^[57]。

除了上述经典无机多孔材料外,共价有机框架(COF)、共价有机聚合物(COP)和金属有机框架(MOF)也为新一代离子传导膜提供了可能性。其中 COF 凭借稳定的共价键连接和可调控的多功能孔结构,兼具无机材料高度有序性和聚合物可加工性的优点,在离子传导和膜分离应用中具有很好的应用前景^[9]。COF 膜的通道尺寸大于水合离子直径,离子无需脱溶剂化即可进入通道。通过调控孔内离子密度和侧链迁移率,可精细调控离子传导过程。TMP-TFB 型烯烃连接 COF 纳米片[图 10(a)]用于碱性锌铁液流电池体系,以 0.6 nm 超微孔精准匹配 OH⁻ 离子,同时阻挡锌酸根(0.924 nm)、亚

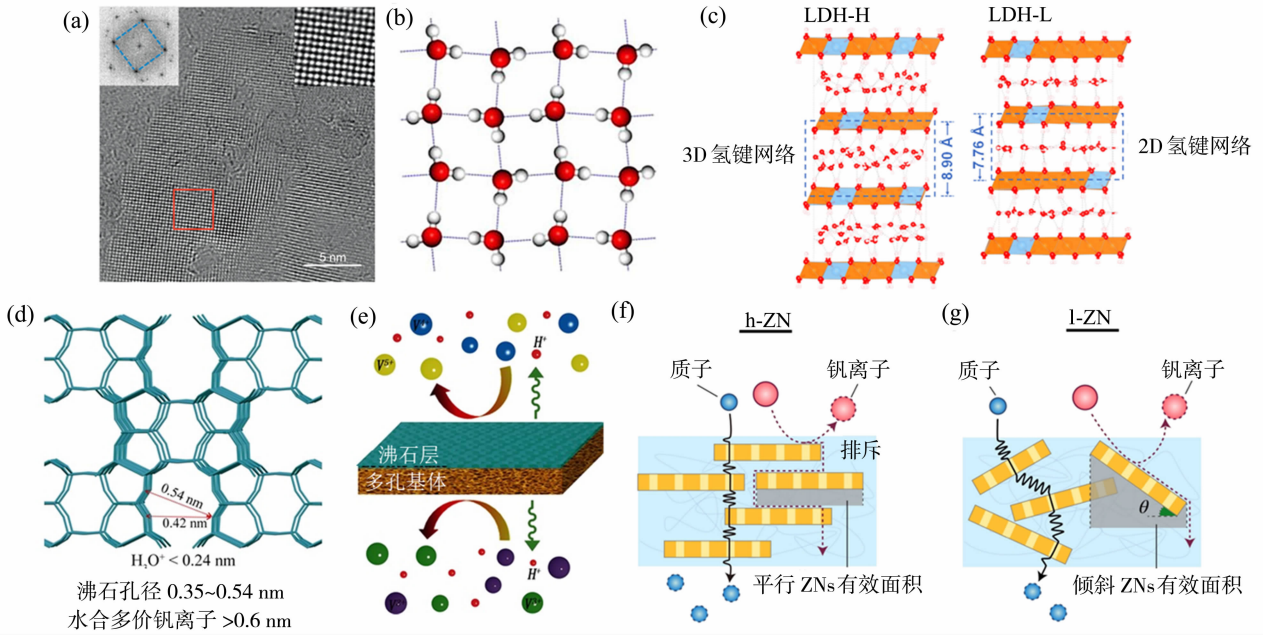


图 9 GO 层间矩形冰的高分辨透射显微镜图像^[53] (a); GO 层间单层冰顶视图^[54] (b); LDH-H 和 LDH-L 的结构示意图^[55] (c); ZMS-35 结构及离子选择性传导过程示意图^[20] [(d)、(e)]; 不同沸石纳米片膜中离子选择性传导过程示意图^[57] [(f)、(g)]

Fig. 9 HRTEM image of square ice between GO layers^[53] (a); top view of monolayer ice in GO interlayers^[54] (b); structural schematics of LDH-H and LDH-L^[55] (c); ZMS-35 structure and ion-selective transport^[20] [(d), (e)]; ion-selective transport in different zeolite nanosheet membranes^[57] [(f), (g)]

铁氰根(0.676 nm)等大尺寸离子,二维刚性 COF 片层紧密堆积形成连续通道,降低了 OH^- 离子传导阻力[图 10(b)]^[58]。利用离子簇作为模板,通过限域原位生长策略,设计出 COF 与离子簇共生的微孔通道[图 10(c)],其中 COF 纳米颗粒与均匀分散的亲水离子簇受限共生,显著扩大亲水微孔通道^[59]。COP 是通过不可逆的强共价键合形成的多孔有机聚合物,自支撑 COP 膜相较 COF 膜具有更优异的化学稳定性^[60],为制备连续亚纳米通道提供了可行性。TAPT-CC 自支撑 COP 膜的孔径为 4.5~6.4 Å,介于水合氢离子与钒离子之间,酸性条件下仲氨基质子化带正电,通过孔径筛分与 Donnan 排斥效应协同提高了选择性。其膜内仲氨基与水分子形成连续氢键网络,质子通过 Grotthuss 机理传导,同时亚纳米孔道为质子提供 Vehicle 机理传导路径,提高了膜的离子传导率[图 10(d)]^[61]。

金属有机框架材料(MOFs)已广泛用于分离膜领域,通过改变连接体和节点,可构建尺寸可调且明确的微孔通道,其晶体生长方向可精确调控,促进形成互连性强、孔径分布更均匀的微孔通道^[62];同时,通过官能团修饰有机配体,可在不改

变主体框架结构的前提下实现对孔道性质的调控,这种兼具高结晶度与模块化设计的特性,为在原子/分子水平上理解亚纳米及纳米通道中的离子传导机理提供了理想的平台^[63]。Chen 等^[64]通过构筑四种孔径精准可控(0.22~0.82 nm)、结构一致且电中性的沸石咪唑酯骨架(ZIF)膜,研究八种阳离子在亚纳米通道中的传递行为,发现随着孔径减小,离子传导机理从水合尺寸主导转变为脱水能垒控制[图 10(e)、10(f)],提出了可预测同价离子分离比的“有效脱水半径(r_c)”,从而更准确地预测离子在限域通道中的选择性传导行为,为今后面向特定离子分离需求的膜孔结构设计提供了理论依据与预测工具。

3.3 微孔微相分离双通道离子传递过程

基于传统 IEM 与 PIM 的深入研究,现有研究表明:微相分离通道与微孔通道之间存在动态关联性,在聚合物膜中构建微相分离-微孔协同的双离子传导通道具有可行性,如交联聚芳基哌啶膜^[65],超交联聚(2,6-二甲基-1,4-苯醌)膜^[66]等。构建微孔微相分离双离子通道可通过两种策略实现: 1) 通过交联或支化的方式在微相分离结构中构建

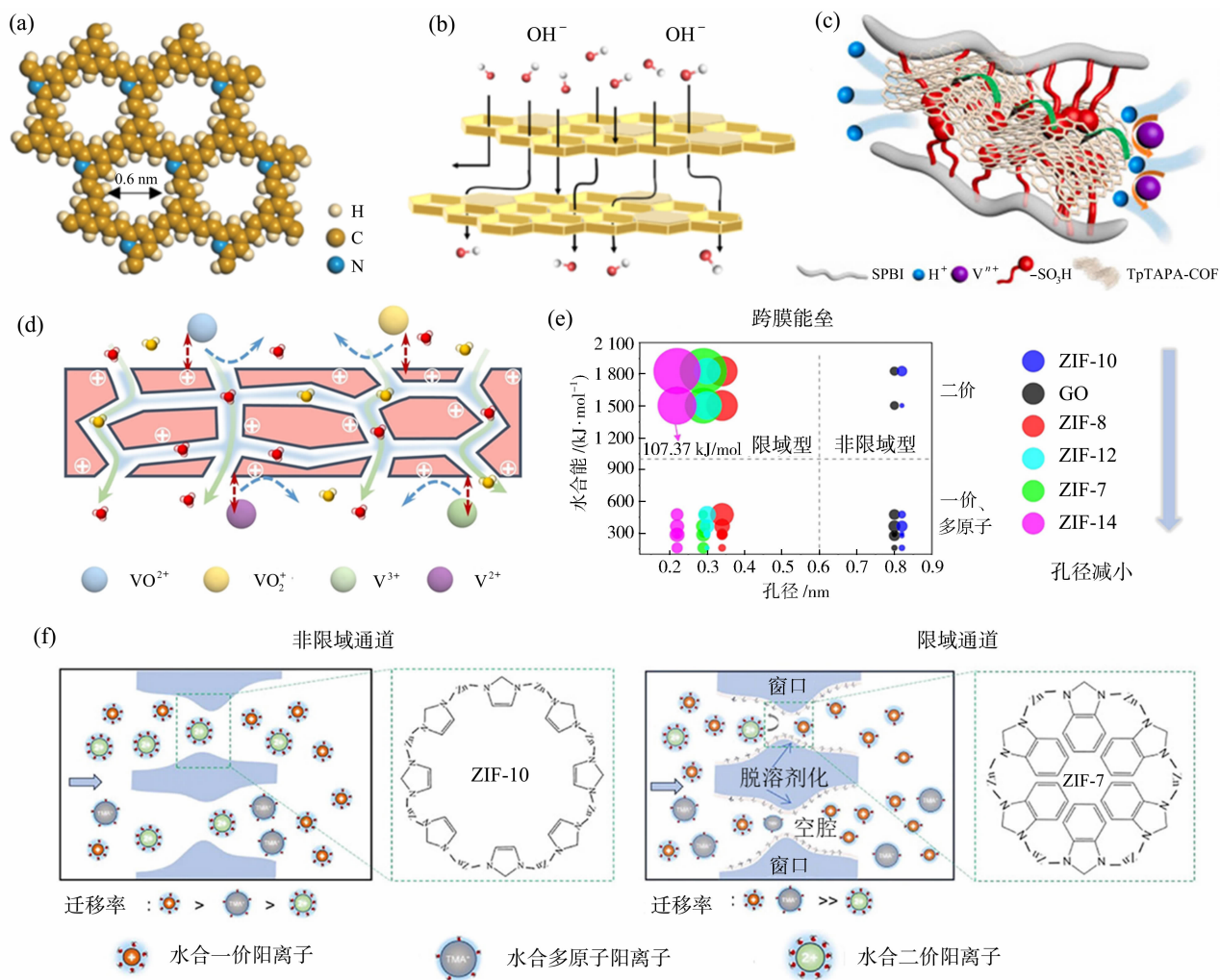


图 10 TMP-TFB COFs 的本征孔径示意图^[58] (a); OH⁻ 在 TMP-TFB COFs 中传导的示意图^[58] (b); COF/离子簇共生离子传导通道示意图^[59] (c); 自支撑 TAPT-CC 膜阻挡钒离子并传导质子的示意图^[61] (d); 不同孔径膜通道中各种阳离子的传递的能垒^[64] (e); 非限域通道和限域通道中典型离子传递行为示意图^[64] (f)

Fig. 10 Intrinsic pore size of TMP-TFB COFs^[58] (a); OH⁻ conduction in TMP-TFB COFs^[58] (b); COF/ion-cluster interconnected ion channels^[59] (c); V-ion blocking and proton conduction in freestanding TAPT-CC membrane^[61] (d); energy barriers for cation transport in membranes with different pore sizes^[64] (e); ion transport behavior in confined vs. non-confined channels^[64] (f)

微孔;2) 通过提高离子交换容量从携带亲水基团的 PIM 中诱导形成微相分离结构。基于上述方法设计的兼具微孔和微相分离结构的双通道膜,有望为液流电池构建高效的离子传导路径,从而提升其整体性能^[29]。Wang 等^[67]通过在半刚性 Tröger 碱中引入支化连接体(如 *tri*-NH₂)和柔性亚甲基,再经季铵化得到了 *b*-DPM-N3 膜[图 11(a)],采用多尺度方法证实了膜内存在平均孔径 2.28 Å 的微孔通道和 2.3 nm 的亲水区域构成的微相分离通道。轻敲模式原子力显微镜(AFM)在干/湿态下均观察到明显的纳米尺度微相分离形貌[图 11(b)];广角 X

射线散射(WAXS)进一步确认了亲水区域的尺寸[图 11(c)];CO₂ 吸附与正电子湮灭寿命谱(PALS)确认了膜内存在 0.5~4.2 Å 范围的超微孔分布[图 11(d)、11(e)]。同时,MD 模拟表明该膜中微孔通道并非孤立存在,而是与亲水通道相互连接贯通[图 11(a)],因此离子不仅可以在较宽的水通道中快速传导,通过狭窄区域时还能从遍布的微孔“借道”,提高膜内离子传导率。

上文介绍的膜材料离子电导率与渗透系数总结于表 1 中,直观印证了不同机理主导的膜离子传导率与选择性差异。

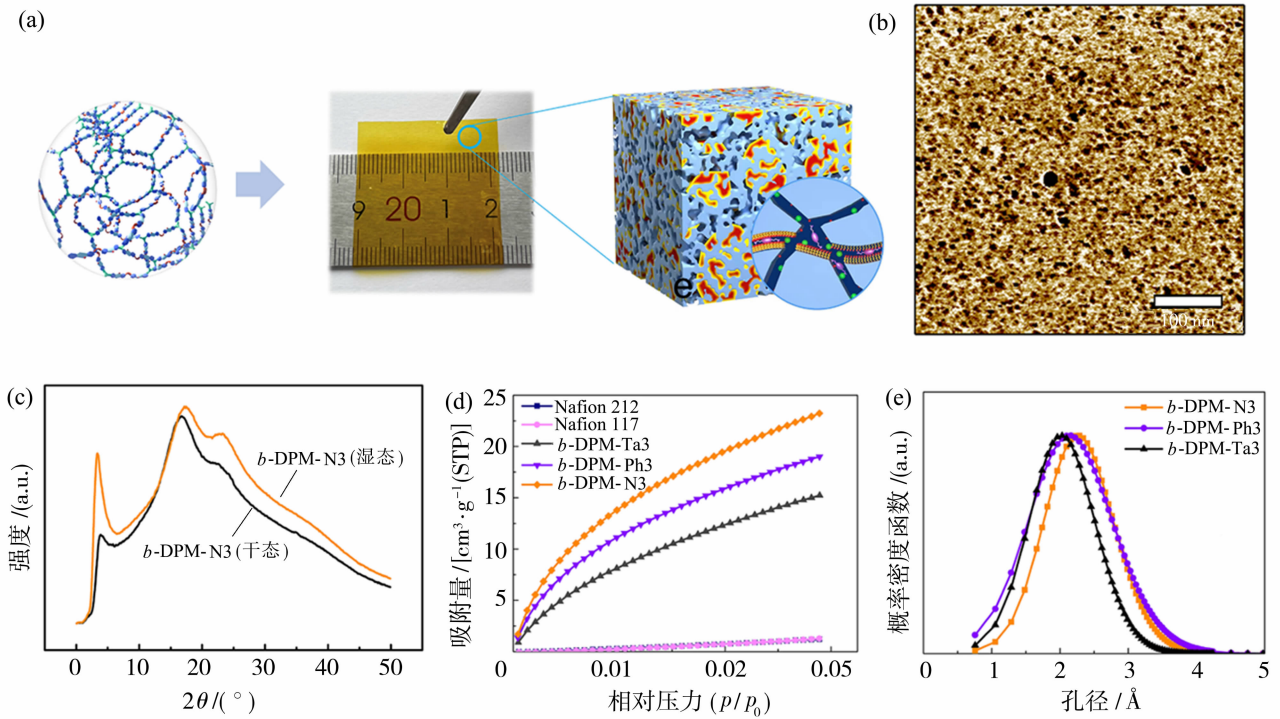


图 11 Tröger 碱基膜的制备过程示意图(a); Tröger 碱基膜的 AFM 图像(b); Tröger 碱基膜在干态和湿态下的 WAXS 图谱(c); 273 K 条件下 Tröger 碱基膜和 Nafion 膜的二氧化碳吸附曲线图(d); 通过 PALS 方法使用干膜获得的孔径分布图^[67](e)

Fig. 11 Preparation process of Tröger's base membrane (a); AFM image of Tröger's base membrane (b); WAXS patterns of Tröger's base membrane under dry and wet conditions (c); CO₂ adsorption isotherms of Tröger's base membrane and Nafion membrane at 273 K (d); pore size distribution of dry membrane obtained by PALS^[67] (e)

表 1 不同膜材料的离子电导率与渗透系数实验数据汇总

Table 1 Summary of experimental data on ion conductivity and permeability coefficients of different membrane materials

通道类型	膜材料	IEC	支持电解质	室温离子电导率/(mS · cm ⁻¹)	渗透系数/(cm ² · s ⁻¹)	文献	
微相分离通道	Nafion 212		3 mol/L KOH	2.2~2.6	—	[4]	
	Nafion 212		3 mol/L H ₂ SO ₄	26.5	VO ²⁺ : 8.81 × 10 ⁻⁷	[46]	
	SPEEK	1.86	3 mol/L KOH	11.7~17.8	—	[4]	
	MS-PBI		3 mol/L H ₂ SO ₄	65	VO ²⁺ : 7.85 × 10 ⁻⁸	[39]	
	QPPO	2.62	1 mol/L NaCl	37.7~42.6	TMAP-TEMPO: 3.38 × 10 ⁻⁹	[68]	
	SPPO	1.5	1 mol/L KOH	76.9	K ₄ [Fe(CN) ₆]: 2.50 × 10 ⁻¹⁰	[68]	
	QPFPAE-100	2.46	3 mol/L NaCl	55.9	MV ²⁺ : 8.63 × 10 ⁻¹⁰	[41]	
	QTPDA	2.68	1 mol/L NaCl	22.98	MV: 3.85 × 10 ⁻¹⁰	[42]	
	PTP-BS		3 mol/L H ₂ SO ₄	—	VO ²⁺ : 5.3 × 10 ⁻⁹	[45]	
	SPTIP/PFNPF		3 mol/L H ₂ SO ₄	27.9	VO ²⁺ : 3.52 × 10 ⁻⁸	[46]	
	微孔通道	IP2-0.15		3 mol/L H ₂ SO ₄	269	VO ²⁺ : 4.40 × 10 ⁻⁶	[48]
		cPIM-Et		1 mol/L KCl	38	K ₄ [Fe(CN) ₆]: 2.8 × 10 ⁻⁹	[51]
cPIM-Ph			1 mol/L KCl	14	K ₄ [Fe(CN) ₆]: 4.0 × 10 ⁻¹³	[51]	
SCTF-BP			1 mol/L KOH	30	K ₄ [Fe(CN) ₆]: 9.35 × 10 ⁻¹¹	[27]	
h-ZN			3 mol/L H ₂ SO ₄	80.1	—	[57]	
TAPT-CC			3 mol/L H ₂ SO ₄	43.3	VO ²⁺ : 1.75 × 10 ⁻⁹	[61]	
双通道	HC-QPPO		1 mol/L NaCl	23.6	TMAP-TEMPO: 3.40 × 10 ⁻¹¹	[66]	
	b-DPM-N3		2 mol/L KCl	19	BTMAP-Vi: 1.06 × 10 ⁻¹²	[67]	

4 结论

膜材料是液流电池实现高效、长时储能的关键组件,其性能与成本直接影响电池的性能与成本。本文系统梳理了从传统离子交换膜到多孔离子传导膜、自具微孔聚合物膜、无机膜等多种膜材料的研究进展,重点阐述了各类膜中离子的传导机理及其与微观结构之间的关系。

为实现“高离子选择性、高离子传导率及高稳定性”的目标,不同种类的膜材料因其结构设计与主导机理的差异而展现出各自的特性。离子交换膜依赖其微相分离形成的水通道和 Donnan 电荷排斥效应,多孔离子传导膜则转向孔径筛分机理,通过调控孔道结构来实现选择性,其传导性受孔道曲折度与表面电荷共同控制。为了追求更精确的选择性分离,自具微孔聚合物膜利用刚性骨架构建尺寸均一的固有微孔(<2 nm)传导载流子,而 COF、MOF 等高度规整的原子级晶态孔道为研究限域下的离子传导(如脱水过程)提供了理想模型。此外,两性离子交换膜和双通道膜等新兴设计,则试图通过融合阴、阳离子交换功能或协同微孔与微相分离两种通道,来整合不同机理的个性优势。研究表明,通过精准调控膜的孔道结构、功能基团与界面环境,可有效平衡离子传导率与选择性之间的“Trade-off”效应,推动液流电池膜材料从“经验探索”向“理性设计”转变。

尽管各类膜材料在结构和功能上各有特点,且在液流电池中已展现出良好的应用前景,但其研究和应用中存在若干共性和个性关键科学问题。其中,共性关键科学问题包括:离子传导通道的精确调控与传导机理;聚合物分子结构-膜微结构-性能之间的关系;化学与机械稳定性;大面积制备的可控性与重现性;实际液流电池体系的适配性等。个性关键科学问题如:聚合物多孔膜的结构复杂性与无序性限制了对离子传导过程的精确解析;无机膜虽具有规整孔道,但脆性与制备工艺制约其规模化应用;自具微孔聚合物膜在亲水化改性及孔道稳定性方面仍需优化。此外,各类膜材料在强酸、强碱环境下的化学稳定性与长期耐久性仍是实际应用中亟待突破的瓶颈。

基于上述关键科学问题,未来液流电池膜材料的发展可聚焦于以下几个方向:

1) 从传统“经验探索”走向“理解机理”和“理性

设计”:利用机器学习(ML)预测聚合物分子结构、膜孔径分布与孔内传质行为;通过分子动力学(MD)模拟优化离子通道结构及微环境,强化分离、传质过程。基于已有的膜材料,建立膜数据库,包括对聚合物分子结构、微结构、物化性质、电化学性能等进行总结,集成合成条件、结构参数与性能数据,实现液流电池用膜的逆向设计及功能化精准调控。

2) 多尺度原位表征分离与传递机理:发展多尺度原位表征技术,解析膜内物质传递过程及机理,建立从微观分离到宏观传质的多尺度模型,指导新材料的设计合成,提出新的传递机制及分离理论。

3) 从实验室制备到大面积规模化制备:发展液流电池膜大面积智能化批量制备方法,实现从实验室制备到大面积规模化制备的跨越,解决大面积制备过程中易出现的聚合物分子量不均、膜均一性不足、大面积下膜缺陷等难题。

4) 绿色、低成本的单体设计及合成路线:目前,多数聚合物膜及无机膜制备过程需要高纯、昂贵的有机单体或金属配合物,反应过程涉及高温或高压、强酸或有机溶剂条件,存在制备能耗高、环境负荷重等问题,未来需开发绿色、低成本(能耗)的合成路径,同时开展基于计算驱动的高通量筛选方法,用于低成本、绿色单体及聚合物的设计及合成。

参考文献:

- [1] Emmel D, Kunz S, Blume N, *et al.* Benchmarking organic active materials for aqueous redox flow batteries in terms of lifetime and cost[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 6672.
- [2] Li X, Zhang H, Mai Z, *et al.* Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(4): 1147.
- [3] Wong T, Yang Y, Tan R, *et al.* Sulfonated poly (ether-ether-ketone) membranes with intrinsic microporosity enable efficient redox flow batteries for energy storage[J]. *Joule*, 2025, 9(2): 101795.
- [4] Yuan Z, Liang L, Dai Q, *et al.* Low-cost hydrocarbon membrane enables commercial-scale flow batteries for long-duration energy storage[J]. *Joule*, 2022, 6(4): 884-905.
- [5] Liu J, Wang S, Chen H, *et al.* Construction of ion-accessible regions within hydrophobic membranes for methylene blue-based flow batteries[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2025, 64(43): 20706-20715.

- [6] Yuan Z, Li X, Hu J, *et al.* Degradation mechanism of sulfonated poly (ether ether ketone) (SPEEK) ion exchange membranes under vanadium flow battery medium[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(37): 19841-19847.
- [7] Zhang H, Zhang H, Li X, *et al.* Nanofiltration (NF) membranes: the next generation separators for all vanadium redox flow batteries (VRBs)? [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(5): 1676.
- [8] Zhu Q, Li H, Wu W, *et al.* Solution-processable amorphous microporous polymers for membrane applications[J]. *Prog Polym Sci*, 2023, 137: 101636.
- [9] Tan K T, Ghosh S, Wang Z, *et al.* Covalent organic frameworks[J]. *Nat Rev Methods Prim*, 2023, 3(1): 1.
- [10] Schmidt-Rohr K, Chen Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes[J]. *Nat Mater*, 2008, 7(1): 75-83.
- [11] Zheng W, He L, Tang T, *et al.* Poly (dibenzothiophene-terphenyl piperidinium) for high-performance anion exchange membrane water electrolysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(34): e202405738.
- [12] Mauritz K A, Moore R B. State of understanding of Nafion[J]. *Chem Rev*, 2004, 104(10): 4535-4586.
- [13] Yuan Z, Li X, Duan Y, *et al.* Highly stable membranes based on sulfonated fluorinated poly(ether ether ketone)s with bifunctional groups for vanadium flow battery application[J]. *Polym Chem*, 2015, 6(30): 5385-5392.
- [14] Dai Q, Zhao Z, Shi M, *et al.* Ion conductive membranes for flow batteries: Design and ions transport mechanism[J]. *J Membr Sci*, 2021, 632: 119355.
- [15] Raidongia K, Huang J. Nanofluidic ion transport through reconstructed layered materials [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(40): 16528-16531.
- [16] Koros W J, Zhang C. Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes [J]. *Nat Mater*, 2017, 16(3): 289-297.
- [17] Zuo P, Xu T. Constructing hydrophilic polymer membranes with microporosity for aqueous redox flow batteries [J]. *ChemSusChem*, 2025, 18(11): e202402562.
- [18] Makrygianni M, Aivali S, Xia Y, *et al.* Polyisatin derived ion-solvating blend membranes for alkaline water electrolysis[J]. *J Membr Sci*, 2023, 669: 121331.
- [19] Kraglund M R, Aili D, Jankova K, *et al.* Zero-gap alkaline water electrolysis using ion-solvating polymer electrolyte membranes at reduced KOH concentrations [J]. *J Electrochem Soc*, 2016, 163(11): F3125-F3131.
- [20] Yuan Z, Zhu X, Li M, *et al.* A highly ion-selective zeolite flake layer on porous membranes for flow battery applications[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(9): 3058-3062.
- [21] Lu J, Hu X, Ung K M, *et al.* Metal-organic frameworks as a subnanometer platform for ion-ion selectivity[J]. *Acc Mater Res*, 2022, 3(7): 735-747.
- [22] Li T, Peng R, Zhang T, *et al.* A numerical study on desalination performance enhancement by bipolar ionic diode nanochannels [J]. *Desalination*, 2023, 566: 116898.
- [23] Yeh H, Wang M, Chang C, *et al.* Fundamentals and melting of electrokinetic transport in nanochannels[J]. *Isr J Chem*, 2014, 54(11/12): 1533-1555.
- [24] Abrishami S, Xiao H, Asadnia M, *et al.* Recent advances in the design principles of lithium selective membranes[J]. *Water Res*, 2025, 283: 123724.
- [25] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, *et al.* Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes[J]. *Science*, 2014, 343(6172): 752-754.
- [26] Zhou X, Wang Z, Epsztein R, *et al.* Intrapore energy barriers govern ion transport and selectivity of desalination membranes[J]. *Sci Adv*, 2020, 6(48): eabd9045.
- [27] Zuo P, Ye C, Jiao Z, *et al.* Near-frictionless ion transport within triazine framework membranes [J]. *Nature*, 2023, 617(7960): 299-305.
- [28] Zhu Z, Qu X, Dong F, *et al.* Chemically synergistic subnanometer-pore membrane with high ion selectivity and conductivity for flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2026, 742: 125129.
- [29] He G, Yu R, Xu H, *et al.* Synthetic membranes for aqueous organic redox flow batteries (AORFBs): Towards high conductive and selective Ion channels [J]. *Chem Eur J*, 2025, 31(57): e02116.
- [30] Agmon N, Bakker H J, Campen R K, *et al.* Protons and hydroxide ions in aqueous systems[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(13): 7642-7672.
- [31] Sorte E G, Paren B A, Rodriguez C G, *et al.* Impact of hydration and sulfonation on the morphology and ionic conductivity of sulfonated poly (phenylene) proton exchange membranes [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(3): 857-876.

- [32] Yaroslavtsev A B. Perfluorinated ion-exchange membranes[J]. *Polym Sci Ser A*, 2013, 55(11): 674-698.
- [33] Halim J, Büchi F N, Haas O, *et al.* Characterization of perfluorosulfonic acid membranes by conductivity measurements and small-angle X-ray scattering [J]. *Electrochim Acta*, 1994, 39(8/9): 1303-1307.
- [34] Hu J, Zhang H, Xu W, *et al.* Mechanism and transfer behavior of ions in Nafion membranes under alkaline media[J]. *J Membr Sci*, 2018, 566: 8-14.
- [35] Qian P, Zhou W, Zhang Y, *et al.* Review and perspectives of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membrane for vanadium flow batteries [J]. *Energy Fuels*, 2023, 37(23): 17681-17707.
- [36] Kreuer K D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells[J]. *J Membr Sci*, 2001, 185(1): 29-39.
- [37] Xi J, Li Z, Yu L, *et al.* Effect of degree of sulfonation and casting solvent on sulfonated poly(ether ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery [J]. *J Power Sources*, 2015, 285: 195-204.
- [38] Dai Q, Xing F, Liu X, *et al.* High-performance PBI membranes for flow batteries: From the transport mechanism to the pilot plant[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(4): 1594-1600.
- [39] Bui T T, Shin M, Abbas S, *et al.* Sulfonated *para*-polybenzimidazole membranes for use in vanadium redox flow batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2025, 15(25): 2401375.
- [40] Shanahan B, Britton B, Belletti A, *et al.* Performance and stability comparison of Aemion™ and Aemion+™ membranes for vanadium redox flow batteries[J]. *RSC Adv*, 2021, 11(22): 13077-13084.
- [41] Xiao Y, Hu L, Gao L, *et al.* Enabling high anion-selective conductivity in membrane for high-performance neutral organic based aqueous redox flow battery by microstructure design[J]. *Chem Eng J*, 2022, 432: 134268.
- [42] Chen S, Peng K, Zou W, *et al.* π - π interaction engineered membranes for pH-neutral aqueous organic redox flow batteries [J]. *Adv Funct Mater*, 2025: e28708.
- [43] Wang Q, Zhang Z, Lyu P, *et al.* Poly(terphenyl pyridine) based amphoteric and anion exchange membranes with high ionic selectivity for vanadium redox flow batteries [J]. *Chem Eng J*, 2025, 505: 158922.
- [44] Liu A, Chen K, Li J, *et al.* Highly ion-selective sulfonated poly(biphenyl pyridinium) zwitterionic membranes for vanadium redox flow batteries [J]. *J Membr Sci*, 2025, 733: 124315.
- [45] Yang J, Peng Z, Tang W, *et al.* Enhanced vanadium redox flow battery performance with new amphoteric ion exchange membranes [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2024, 45(22): 2400477.
- [46] Ban T, Xu Y, Shen K, *et al.* Functional integration in tailored polymers enables zwitterionic membranes with selective ion transport and enhanced stability[J]. *Adv Funct Mater*, 2025: e17813.
- [47] Ban T, Xu Y, Shen K, *et al.* The porous membrane with tunable performance for vanadium flow battery: The effect of charge[J]. *J Power Sources*, 2017, 342: 327-334.
- [48] Dai Q, Lu W, Zhao Y, *et al.* Thin-film composite membrane breaking the trade-off between conductivity and selectivity for a flow battery[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 13.
- [49] Liu X, Shi M, Liao C, *et al.* Ultrathin membranes prepared through interfacial polymer cross-linking for selective and fast ion transport [J]. *Nat Chem Eng*, 2025, 2(6): 369-378.
- [50] Huang Y, Liao C, Song Q, *et al.* Chemically cross-linked polybenzimidazole membranes with ion-conductive sub-nanometer channels for zinc-iron flow batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(37): e202511744.
- [51] Wang A, Breakwell C, Foglia F, *et al.* Selective ion transport through hydrated micropores in polymer membranes[J]. *Nature*, 2024, 635(8038): 353-358.
- [52] Chen K, Tang X, Jia B, *et al.* Graphene oxide bulk material reinforced by heterophase platelets with multiscale interface crosslinking[J]. *Nat Mater*, 2022, 21(10): 1121-1129.
- [53] Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang F C, *et al.* Square ice in graphene nanocapillaries[J]. *Nature*, 2015, 519(7544): 443-445.
- [54] Gopinadhan K, Hu S, Esfandiari A, *et al.* Complete steric exclusion of ions and proton transport through confined monolayer water [J]. *Science*, 2019, 363(6423): 145-148.
- [55] Li J, Tang X, Zhi L, *et al.* Highly OH⁻ conductive membranes enabled by 2D-hydrogen bonding networks within layered confined nanofluidic channels[J]. *J Am Chem Soc*, 2025, 147(41): 37176-37185.

- [56] Dai Q, Lu W, Zhao Y, *et al.* Advanced scalable zeolite “ions-sieving” composite membranes with high selectivity[J]. *J Membr Sci*, 2020, 595: 117569.
- [57] Xia Y, Cao H, Xu F, *et al.* Polymeric membranes with aligned zeolite nanosheets for sustainable energy storage[J]. *Nat Sustain*, 2022, 5(12): 1080-1091.
- [58] Hu J, Zhang P, Wang P, *et al.* Covalent organic framework composite membrane for long lifespan alkaline zinc-based flow battery[J]. *Chem Eng J*, 2025, 525: 170123.
- [59] Liu C, Liu S, Pang B, *et al.* Ionic cluster as template to confine the in-situ intergrowth of COFs in ion conductive membrane for vanadium redox flow battery[J]. *J Membr Sci*, 2026, 740: 124960.
- [60] Zhu J, Yuan S, Wang J, *et al.* Microporous organic polymer-based membranes for ultrafast molecular separations[J]. *Prog Polym Sci*, 2020, 110: 101308.
- [61] Zhen Y, Xu Z, Cao Q, *et al.* Self-standing covalent organic polymer membrane with high stability and enhanced ion-sieving effect for flow battery[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(1): e202413046.
- [62] Bukowski B C, Snurr R Q. Topology-dependent alkane diffusion in zirconium metal-organic frameworks[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(50): 56049-56059.
- [63] Sharp C H, Bukowski B C, Li H, *et al.* Nanoconfinement and mass transport in metal-organic frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2021, 50(20): 11530-11558.
- [64] Chen Z, Lu C, Yang Z, *et al.* Quantifying effective dehydrated ion sizes based on pore-ion steric properties to predict separation selectivity[J]. *Angew Chem*, 2025: e08461.
- [65] Zhang H, Xu W, Song W, *et al.* High-performance spiro-branched polymeric membranes for sustainability applications[J]. *Nat Sustain*, 2024, 7(7): 910-919.
- [66] Peng K, Zhang C, Fang J, *et al.* Constructing microporous ion exchange membranes via simple hypercrosslinking for pH-neutral aqueous organic redox flow batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(37): e202407372.
- [67] He G H, Li L, Xu H, *et al.* A polymer membrane with integrated microphase separation and intrinsic microporosity for aqueous organic redox flow batteries[J]. *Joule*, 2025, 9(7): 101976.
- [68] Li Y, Liu Y, Xu Z, *et al.* Poly(phenylene oxide)-based ion-exchange membranes for aqueous organic redox flow battery[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(25): 10707-10712.

Ion transport behaviors in ion-conducting membranes for flow batteries

HUANG Wenxin^{1,3}, HUANG Yuqin^{1,3}, LU Wenjing^{1,2},
YUAN Zhizhang^{1,2}, LI Xianfeng¹

(1. Division of Energy Storage, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. Key Laboratory of Long-Duration and Large-Scale Energy Storage (Chinese Academy of Sciences), Dalian 116023, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Ion-conducting membranes serve as core components that dictate the energy storage performance and cost of flow batteries. This paper systematically reviews the research progress on ion transport processes within membranes for flow batteries. Centered on the mechanism of ion transport in membranes, the ion conduction mechanisms, performance advantages, and challenges of various polymeric and inorganic membranes were first analyzed, then elaborated on the latest advances in investigating ion transport mechanisms in microphase-separated channels and micropores (including nanochannels and subnanochannels) through molecular design, pore structure regulation, combined with multiscale characterization techniques and theoretical simulation methods. Finally, an outlook on the research and development of next-generation membrane materials with high ion selectivity, high conductivity, and high stability was provided.

Key words: flow batteries; membrane; ion transport channel; ion transport behaviors